

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-126689

(43)公開日 平成11年(1999) 5月11日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 5 B 33/10
33/02
33/14
33/26

H 0 5 B 33/10
33/02
33/14
33/26

A
Z

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 10 頁)

(21)出願番号

特願平9-306639

(22)出願日

平成9年(1997)10月21日

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 森 匡見

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74)代理人 弁理士 石井 陽一

(54)【発明の名称】 有機EL素子の製造方法および有機EL素子

(57)【要約】

【課題】 リーク電流やダークスポットの発生を抑制し、長寿命で高信頼性の有機EL素子の製造方法および有機EL素子を提供する。

【解決手段】 ターゲットと基板とを有し、前記基板上に電極および有機層を有する有機EL素子を成膜する有機EL素子の製造方法であって、前記有機EL素子を成膜するに際し、予め基板表面をスパッタ法にて逆スパッタ処理する有機EL素子の製造方法とした。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に電極および有機層を有する有機 E L 素子を成膜する有機 E L 素子の製造方法であつて、

前記有機 E L 素子を成膜するに際し、予め基板表面をスパッタ法にて逆スパッタ処理する有機 E L 素子の製造方法。

【請求項 2】 前記スパッタ法は R F スパッタであつて、5 分以上逆スパッタ処理する請求項 1 の有機 E L 素子の製造方法。

【請求項 3】 前記基板を逆スパッタした後透明陽電極を成膜する請求項 1 または 2 の有機 E L 素子の製造方法。

【請求項 4】 請求項 1 ～ 3 のいずれかの方法で得られた基板上に成膜された有機 E L 素子。

【請求項 5】 前記基板は、逆スパッタ処理前には最大表面粗さ R_{max} が 15 nm 以上となる凹凸を有し、逆スパッタ処理後には最大表面粗さ R_{max} が 15 nm 未満であつて、その平均が 10 nm 以下である請求項 4 の有機 E L 素子。

【請求項 6】 前記逆スパッタ処理後の基板上に成膜された電極であつて、最大表面粗さ R_{max} が 15 nm 未満であり、その平均が 10 nm 以下である請求項 4 または 5 の有機 E L 素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機化合物を用いた有機 E L 素子の製造方法に関し、さらに詳細には、有機 E L 素子を成膜する基板に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、有機 E L 素子が盛んに研究されている。これは、陽電極上にトリフェニルジアミン (TPD) などのホール輸送材料を蒸着により薄膜とし、さらにアルミキノリノール錯体 (Alq_3) などの蛍光物質を発光層として積層し、さらに Mg などの仕事関数の小さな金属電極 (陰電極) を形成した基本構成を有する素子で、10 V 前後の電圧で数 100 から数 10,000 cd/m^2 ときわめて高い輝度が得られることで注目されている。

【0003】このような有機 E L 素子は、通常、ガラス等の基板上に陽電極 (逆積層の場合には陰電極) を積層し、その上にホール注入輸送層、発光層、電子注入輸送層等の有機層を積層し、さらにその上に陰電極 (逆積層の場合には陽電極) を積層して製造される。なお、ホール注入輸送層、電子注入輸送層等は必要に応じて設けられる。

【0004】前記陽電極は、透明電極として、ITO (錫ドープ酸化インジウム)、IZO (亜鉛ドープ酸化インジウム)、ZnO、 SnO_2 、 In_2O_3 等が知られている。中でも ITO 電極は、80% 以上の可視光透

過率と、 $10 \Omega/\square$ 以下の抵抗率を併せ持つ透明電極として、液晶ディスプレイ (LCD)、調光ガラス、太陽電池等の透明電極として幅広く使用されており、有機 E L 素子の陽電極としても有望視されている。

【0005】陰電極として用いられる材料は、発光層へ電子を多く注入するものが有効であると考えられている。換言すれば、仕事関数の小さい材料ほど陰電極として適していると言える。仕事関数の小さい材料としては種々のものがあるが、E L 素子の陰極として用いられるものとしては、例えば特開平 4 - 233194 号公報に記載されている MgAg、AlLi 等が一般的である。

【0006】有機 E L 素子を用いたディスプレイを製造する場合、特に量産工程において、不良率をいかに少なくするかが重要な課題である。なかでも電流リークの発生は重要な問題であり、逆方向への電流 (リーク電流) があると、クロストークや、輝度ムラ等の表示品質の低下を招き、さらには不要な素子の発熱などの発光に寄与しないエネルギー消費が起り、発光効率が低下してしまう。また、重要な問題の一つとして、ダークスポットと称する非発光領域を生じる現象も知られている。このダークスポットは、主に前記電極と有機層間での界面の物性が劣化することにより生じ、電極界面の酸化や変質、電極の剥離等が原因であると考えられている。

【0007】リーク電流、ダークスポットの発生を防止するため、種々の検討がなされており、上記陽電極、陰電極の材質や成膜方法、積層構造等において最適な条件が検討されている。しかしながら、未だにリーク電流、ダークスポットの発生を完全に防止することは困難であり、これらの不良を減少させるためのさらなる改善が必要とされている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、リーク電流やダークスポットの発生を抑制し、長寿命で高信頼性の有機 E L 素子の製造方法および有機 E L 素子を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】リーク電流やダークスポットの発生を抑制するため、種々の検討を行った。そして、基板上に成膜された電極表面の凹凸 (ゴミや有機物による汚れ等も含まれる。以下同) が、リーク電流やダークスポットの発生と密接に関連していることを見出した。すなわち、電極上の凹凸が大きいと、その後に成膜される有機層との間で剥離現象を生じたり、上部電極と短絡され易くなる等の不具合を生じ、これがリーク電流やダークスポットととして現れる。そして、このような電極表面の凹凸は、下地となる基板にも原因の一部があることを見出した。

【0010】すなわち、上記目的は、下記 (1) ～ (5) の本発明により達成される。

(1) 基板上に電極および有機層を有する有機 E L 素

子を成膜する有機EL素子の製造方法であって、前記有機EL素子を成膜するに際し、予め基板表面をスパッタ法にて逆スパッタ処理する有機EL素子の製造方法。

(2) 前記スパッタ法はRFスパッタであって、5分以上逆スパッタ処理する上記(1)の有機EL素子の製造方法。

(3) 前記基板を逆スパッタした後透明陽電極を成膜する請求項1または2の有機EL素子の製造方法。

(4) 上記(1)～(3)のいずれかの方法で得られた基板上に成膜された有機EL素子。

(5) 前記基板は、逆スパッタ処理前には最大表面粗さ R_{max} が15nm以上となる凹凸を有し、逆スパッタ処理後には最大表面粗さ R_{max} が15nm未満であって、その平均が10nm以下である上記(4)の有機EL素子。

(6) 前記逆スパッタ処理後の基板上に成膜された電極であって、最大表面粗さ R_{max} が15nm未満であり、その平均が10nm以下である上記(4)または(5)の有機EL素子。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。本発明の有機EL素子の製造方法は、ターゲットと基板とを有し、前記基板上に電極および有機層を有する有機EL素子を成膜する有機EL素子の製造方法であって、前記有機EL素子を成膜するに際し、予め基板表面をスパッタ法にて逆スパッタ処理するものである。

【0012】基板上に有機EL素子を成膜する前に、逆スパッタにより基板表面を処理することにより、基板表面が平滑化され、ひいては電極表面が平滑化されて凹凸が少なくなる。

【0013】スパッタ法としては、逆スパッタの場合、通常、RFスパッタ法が用いられるが、同様の効果が得られるものとして、ガスエッチング、イオンエッチング、プラズマエッチング等の方法が考えられる。この場合、特に好ましいものとして反応性イオンエッチング等の化学的ドライエッチング等を用いてもよい。

【0014】本発明に使用されるRFスパッタ装置としては、RF帯域の高周波を供給しうる電源を有するものであれば特に限定されるものではないが、通常、周波数：13.56MHz、投入電力：100～500W程度である。使用されるスパッタガスとしては、通常、スパッタ装置に使用される不活性ガスが使用可能であるが、好ましくはAr、Kr、Xeのいずれか、あるいはこれらの少なくとも1種以上のガスを含む混合ガスを用いることが好ましい。スパッタガス圧力は、好ましくは0.3～3.0Pa、より好ましくは0.5～1.0Pa程度である。

【0015】ターゲットには、一般に電極構成材料を用い、基板ターゲット間距離は4～15cm程度である。

【0016】逆スパッタ処理の時間としては、好ましくは5分以上、より好ましくは5～30分、特に8～15分が好ましい。逆スパッタ処理の行われる基板の表面粗さ R_{max} は、特に限定されるものではないが、好ましくは少なくとも15nm以上の凹凸を有し、より好ましくは15～30nmの凹凸を有する。この程度の表面粗さを有する基板は比較的安価で、入手も容易であり、本発明により好ましく使用できる。また、逆スパッタ処理された後の基板面の表面粗さ R_{max} は、好ましくは15nm未満、より好ましくは5～<15nm、特に5～13nmの範囲が好ましい。また、その平均値は、好ましくは10nm以下、より好ましくは8～10nmである。

【0017】基板としては特に限定されるものではなく、有機EL素子が積層可能なものであればよいが、発光した光を取り出す側の場合、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料を用いることが好ましく、特にガラスが好ましい。また、基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。また、発光した光を取り出す側ではない場合には、基板は透明でも不透明であってもよく、不透明である場合にはセラミックス等を使用してもよい。

【0018】基板の大きさも特に限定されるものではないが、好ましくは最大長、特に対角長が100～200mm、特に120～180mmの範囲が好ましい。基板の大きさが200mmを超えると成膜装置が大型化し、均一な抵抗率が得難くなったり、成膜効率が低下し、膜厚制御が困難になってくる。

【0019】基板は、上記逆スパッタを行う前に洗浄してもよい。洗浄は、通常、中性洗剤、アセトン、エタノール等を用いて、順次超音波洗浄し、最後に乾燥して真空容器内にセットされる。

【0020】このようにして表面処理の行われた基板上に、好ましくは陽電極や、陰電極等の電極を成膜し、さらに有機層などを成膜して有機EL素子を形成して行く。

【0021】本発明により得られる有機EL素子は、基板上に陽電極（逆積層では陰電極）と、その上に陰電極（逆積層では陽電極）を有する構成からなり、これらの電極に挟まれて、それぞれ少なくとも1層の電荷輸送層および発光層等の有機層を有し、さらに最上層として保護層を有する。なお、電荷輸送層は省略可能である。

【0022】本発明により得られる有機EL素子は、上記示例に限らず、種々の構成とすることができ、例えば発光層を単独で設け、この発光層と金属電極との間に電子注入輸送層を介在させた構造とすることもできる。また、必要に応じ、正孔注入・輸送層と発光層とを混合しても良い。

【0023】陽電極、陰電極は蒸着法やスパッタ法により、発光層等の有機物層は真空蒸着等により成膜するこ

10

20

30

40

50

とができるが、これらの膜のそれぞれは、必要に応じてマスク蒸着または膜形成後にエッチングなどの方法によってパターンニングでき、これによって、所望の発光パターンを得ることができる。さらには、基板が薄膜トランジスタ(TFT)であって、そのパターンに応じて各膜を形成することでそのまま表示および駆動パターンとすることもできる。

【0024】陽電極としては、好ましくは発光した光の透過率が80%以上となるような材料および厚さを決定することが好ましい。具体的には、酸化物透明導電薄膜が好ましく、例えば、錫ドープ酸化インジウム(ITO)、亜鉛ドープ酸化インジウム(IZO)、酸化インジウム(In_2O_3)、酸化スズ(SnO_2)および酸化亜鉛(ZnO)のいずれかを主組成としたものが好ましい。これらの酸化物はその化学量論組成から多少偏倚していてもよい。ITOでは、通常 In_2O_3 と SnO_2 とを化学量論組成で含有するが、酸素量は多少これから偏倚していてもよい。 In_2O_3 に対し SnO_2 の混合比は、1~20wt%が好ましく、さらには5~12wt%が好ましい。 In_2O_3 に対し ZnO_2 の混合比は、1~20wt%が好ましく、さらには5~12wt%が好ましい。

【0025】陽電極を成膜するにはスパッタ法が好ましい。スパッタ法としてはRF電源を用いた高周波スパッタ法等も可能であるが、成膜する陽電極の膜物性の制御のし易さや、成膜面の平滑度等を考慮するとDCスパッタ法を用いることが好ましい。

【0026】DCスパッタ装置としては、好ましくはマグネトロンDCスパッタ装置であることが好ましく、磁場強度としては、ターゲット上の磁束密度Bが、好ましくは $B=500\sim2000\text{Gauss}$ 、特に $800\sim1500\text{Gauss}$ 程度が好ましい。ターゲット上の磁束密度は大きいほど好ましく、磁束密度を大きくして磁場強度を強くすると、ターゲット付近に電子を閉じこめるような電極構造をとることによって、プラズマ中のスパッタガスの陰極ターゲットに衝突するイオン数が増加し、プラズマ密度が大きくなる。プラズマ密度が大きくなると、プラズマ中で粒子同士の衝突頻度が増し、運動エネルギーの一部が失われ、スパッタされた粒子が基板上に穏やかに堆積することになる。ターゲット上に磁場を得る方法としては、特に限定されるものではないが、ターゲットの裏面側、特に冷却部内に磁石を配置することが好ましい。このような磁場を与える磁石として、例えば、Fe-Nd-B、Sm-Co、フェライト、アルニコ等が挙げられ、中でもFe-Nd-B、Sm-Coが大きな磁束密度が得られ好ましい。

【0027】バイアス電圧としては、ターゲットー基板(バイアス電極)間の電圧が、好ましくは $100\sim300\text{V}$ 、特に $150\sim250\text{V}$ の範囲が好ましい。バイアス電圧が高すぎると粒子の加速度が大きくなり、電極層

にダメージを与えやすくなる。また、バイアス電圧が低すぎるとプラズマ放電を維持できなくなったり、プラズマ密度が低くなり、上記効果が得難くなる。

【0028】なお、磁場強度、バイアス電圧とも上記範囲の中で、使用環境、装置の規模等に合わせて最適な値に調整することが好ましい。

【0029】DCスパッタ装置の電力としては、好ましくは $0.1\sim4\text{W}/\text{cm}^2$ 、特に $0.5\sim1\text{W}/\text{cm}^2$ の範囲である。また、成膜レートはマグネットなどの装置の条件にもよるが、好ましくは $5\sim100\text{nm}/\text{分}$ 、特に $10\sim50\text{nm}/\text{分}$ の範囲が好ましい。スパッタ時の成膜条件としては、電極形成で通常使用されているガス圧、例えば、 $0.1\sim0.5\text{Pa}$ 、基板ーターゲット間距離 $4\sim10\text{cm}$ の範囲とすればよい。

【0030】ただし、基板の平滑性が重要な場合、スパッタ時における成膜条件としては、成膜ガス圧力と基板ターゲット間距離の積が $20\sim65\text{Pa}\cdot\text{cm}$ 、好ましくは $20\sim60\text{Pa}\cdot\text{cm}$ の範囲である。スパッタされた原子は基板に到達する途中に運動エネルギーを失うが、その割合は成膜ガス圧力と基板ターゲット間距離の両方に依存する。スパッタされた原子の運動エネルギーがスパッタガスによる散乱で失われ、ちょうどゼロ付近になる上記成膜条件が良い。成膜ガス圧力と基板ターゲット間距離の積が $20\text{Pa}\cdot\text{cm}$ 未満の場合、スパッタされた分子の運動エネルギーが大きく、有機層に物理的ダメージを与えてしまう。また、成膜ガス圧力と基板ターゲット間距離の積が $65\text{Pa}\cdot\text{cm}$ を超えると、成膜ガス自身が散乱し、基板上への逆スパッタが始まり、膜表面を荒らしてしまう。

【0031】上記した基板ターゲット間距離とは、スパッタされた原子が、基板に到達するまでに通過する距離であり、スパッタガスに散乱される行程である。そのため、基板がターゲットの真上に配置されている場合は、基板ターゲット間距離は、スパッタ装置の電極間距離とほぼ等しいが、基板がターゲットに対してオフセット配置されている場合は、スパッタされた原子が散乱される距離は、電極間距離よりも長くなるため、これを考慮する必要がある。つまり、本発明で示した基板ターゲット間距離とは、スパッタされた原子が基板に到達するまでに実際に進む距離のことである。

【0032】スパッタガスは、通常のスパッタ装置に使用される不活性ガスや、反応性スパッタではこれに加えて N_2 、 H_2 、 O_2 、 C_2H_4 、 NH_3 等の反応性ガスが使用可能であるが、好ましくはAr、Kr、Xeのいずれか、あるいはこれらの少なくとも1種以上のガスを含む混合ガスを用いることが好ましい。これらのガスは不活性ガスであり、かつ、比較的原子量が大きいため好ましく、特にAr、Kr、Xe単体が好ましい。Ar、Kr、Xeガスをを用いることにより、スパッタされた原子が基板まで到達する途中、上記ガスと衝突を繰り返し、

運動エネルギーを減少させて、基板に到着する。このことからスパッタされた原子の持つ運動エネルギーが有機 EL 構造体に与える物理的ダメージが少なくなる。また、Ar、Kr、Xe の少なくとも 1 種以上のガスを含む混合ガスを用いても良く、この様な混合ガスを用いる場合、Ar、Kr、Xe の分圧の合計は 50% 以上として主スパッタガスとして用いる。このように Ar、Kr、Xe の少なくとも 1 種と任意のガスを組み合わせた混合ガスを用いることにより、本発明の効果を維持したまま、反応性スパッタを行うこともできる。

【0033】スパッタガスに Ar、Kr、Xe のいずれかを主スパッタガスとして用いる場合、好ましくは上記基板ターゲット間距離の積は、それぞれ、Ar を用いた場合：25～55Pa・cm、特に 30～50Pa・cm、Kr を用いた場合：20～50Pa・cm、特に 25～45Pa・cm、Xe を用いた場合：20～50Pa・cm、特に 20～40Pa・cm の範囲が好ましく、これらの条件であればいずれのスパッタガスを用いても好ましい結果を得ることができるが、特に Ar を用いることが好ましい。

【0034】陽電極を上記条件にて成膜することにより、スパッタされた原子が基板まで到達する途中、上記ガスと衝突を繰り返し、運動エネルギーを減少させて、基板に到着することで、よりアモルファス性の強い陽電極を成膜することが可能となり、粒成長が抑制され、膜表面がよりスムーズになる。

【0035】上記のような成膜条件で成膜された陽電極は、通常の基板ターゲットの位置関係で成膜した場合、抵抗率が增大する傾向にあるが、本発明により抵抗率の増大を抑えることができる。なお、さらに抵抗率を低く抑えるために下地となる透明電極と共に成膜してもよい。このため、その膜厚は下地となる透明電極と共に積層する場合には、10～20nm の比較的薄いものとするのが好ましい。

【0036】電極表面の最大表面粗さ (R_{max}) は、好ましくは 15nm 未満、より好ましくは 13nm 以下、特に 6～10nm、さらには 6～8nm が好ましい。その平均値としては、好ましくは 10nm 以下、特に 8～10nm 程度が好ましい。またその平均表面粗さ (R_a) は、好ましくは 3.0nm 以下、より好ましくは 2.0nm 以下、特に 1.0～1.5nm が好ましい。陽電極の表面をスムーズにすると、リーク電流、ダークスポットの発生等をより抑制することができ好ましい。陽電極全体の厚さは 10～500nm 程度とすることが好ましい。また、素子の信頼性を向上させるために駆動電圧が低いことが必要である。

【0037】前記下地透明導電膜は、その電気抵抗を低く抑えるため、好ましくはスパッタ時の圧力を 0.10～0.3Pa、特に 0.15～0.25Pa の範囲で成膜されたものを用いる。このような透明導電膜、特に ITO 等は市販されており、これを購入して用いることもで

きる。下地透明導電膜と陽電極の 2 層構造とすることにより、電極抵抗を低く抑えることができ好ましい。下地透明導電膜の膜厚としては、通常 100～200nm 程度が好ましい。下地透明導電膜上に成膜される場合の陽電極の膜厚は、好ましくは 10nm 以上、より好ましくは 20nm 以上が好ましく、その上限は特に規制されるものではないが、光の透過性を重視する場合、透過率を 80% 以上とすることが好ましく、その場合の膜厚は 100nm 以下が好ましい。

10 【0038】また、下地透明導電膜と陽電極とを積層構造として成膜する場合、非連続的（段階的）に下地透明導電膜上に陽電極を成膜する以外、スパッタ中のガス圧力を連続的に変化させ、膜質の異なる膜を連続的に形成してもよい。この場合の効果は、上記場合とほぼ同等であるが、成膜プロセスを簡単にすることができる。

【0039】また、下地透明導電膜上に陽電極を成膜する場合（逆積層の場合、陰電極となる）、あらかじめ下地透明導電膜表面をプラズマ処理、より具体的には逆スパッタ等を行うことが好ましい。下地透明導電膜表面をプラズマ処理することにより、下地透明導電膜表面が平坦化され、その後に成膜される陽電極も平坦化される。逆スパッタの条件としては、好ましくは上記のスパッタガスを用い、ガス圧 0.5～1.0Pa、投入電力 0.5～3W/cm² 程度にて 1～10 分程度行うことが好ましい。

【0040】なお、ディスプレイのような大きなデバイスにおいては、ITO 等の陽電極の抵抗が大きく、電圧降下が起きるので、Al などのメタル配線をしてよい。

30 【0041】陰電極としては、電子注入を効果的に行う低仕事関数の物質が好ましく、例えば、K、Li、Na、Mg、La、Ce、Ca、Sr、Ba、Al、Ag、In、Sn、Zn、Zr、Cs、Er、Eu、Ga、Hf、Nd、Rb、Sc、Sm、Ta、Y、Yb 等の金属元素単体、あるいは、BaO、BaS、CaO、HfC、LaB₆、MgO、MoC、NbC、PbS、SrO、TaC、ThC、ThO₂、ThS、TiC、TiN、UC、UN、UO₂、W₂C、Y₂O₃、ZrC、ZrN、ZrO₂ 等の化合物を用いると良い。または安定性を向上させるためには、金属元素を含む 2 成分、3 成分の合金系を用いることが好ましい。合金系としては、例えば Al・Ca (Ca : 5～20at%)、Al・In (In : 1～10at%)、Al・Li (Li : 0.1～20at% 未満)、Al・R [R は Y, Sc を含む希土類元素を表す] 等のアルミニウム系合金や In・Mg (Mg : 50～80at%) 等が好ましい。これらの中でも、特に Al 単体や Al・Li (Li : 0.4～6.5 (ただし 6.5 を含まず) at%) または (Li : 6.5～14at%)、Al・R (R : 0.1～25、特に 0.5～20at%) 等のアルミニウム系合金が圧縮応力が発

生しにくく好ましい。したがって、スパッタターゲットとしては、通常このような陰電極構成金属、合金を用いる。これらの仕事関数は4. 0eV以下であり、特に仕事関数が小さい金属、合金ほど電子を多く発光層に注入できるので好ましい。

【0042】また、上記陰電極を製膜した後に、さらに電気伝導度の良好な金属薄膜を積層してもよい。特に本発明により成膜される陰電極薄膜は、材料により形成された後の膜密度が粗になる場合がある。その場合、外部から水などが進入し易くなり、素子寿命に影響を与えることとなる。そこで電気伝導度の良好な金属薄膜を積層すると、素子の電極で電圧を低下させることなく、さらに安定な素子を形成することができる。成膜される金属としては、Cu, Ag, Au, Ru, Fe, Ni, Pd, Pt, Ti, Ta, Cr, Mo, W, Co, Rh, Ir, Zn, Al, GaおよびIn等が挙げられ、これらの金属を任意の組成で混合して用いてもよい。また、電気伝導度が金属と同等であれば、安定な化合物を用いてもよい。安定な化合物としては、例えば、 IrO_2 , MoO_2 , NbO , OsO_2 , ReO_2 , ReO_3 , RuO_2 等が挙げられる。

【0043】また、陰電極薄膜の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとすれば良く、20nm以上、好ましくは50nm以上とすればよい。さらに陰電極上に積層される金属薄膜の厚さは、電気抵抗を小さくすることの可能な厚さとすればよく、50nm以上、好ましくは100nm以上とすればよい。また、陰電極と積層される金属薄膜層を合わせた膜厚の上限値には特に制限はないが、通常膜厚は100～500nm程度とすればよい。

【0044】電極材料の異常粒成長を引き起こす要因として、電極材料粒子自身のもつ運動エネルギーや熱エネルギーが高いことが考えられるが、それ以外に電極形成過程で薄膜中に導入される歪みエネルギー等も可能性がある。歪みエネルギーには引張応力と圧縮応力とがあり、引張応力を有する電極にはダークスポットやリーク電流等の問題が生じ難く、異常粒成長が主に圧縮応力と関係があることがわかっている。この場合、X線回折法(XRD)で電極表面を評価すると、回折ピークがバルクで観察される回折角度に対して、僅かに高角或いは低角にシフトするので歪みエネルギー(残留応力)の有無とその種類(引張応力、圧縮応力)を調べることができる。そして、上記条件により圧縮応力がほとんど存在しない状態で成膜を行うことができれば、有機層へのダメージや、リークを防止することができる。

【0045】例えばアルミニウムやアルミニウム合金系の場合、バルク(111)面の面間隔dに対し、これとほぼ等しいかあるいは0. 0002nm程度まで大きい方向にシフトしていることが好ましい。従って、アルミニウムの場合バルク面の面間隔d=0. 23380nmとほぼ等しいか、これより0. 0002nm程度まで大きい方

向にシフトしていることが好ましい。また、透明電極の場合、例えばITOでは、Sn組成比により若干ピークが異なるが、母相である In_2O_3 のバルク(222)面の面間隔d=0. 29210nmに対し、これと等しいかあるいは0. 0002nm程度まで大きい方向にシフトしていることが好ましい。

【0046】また、スパッタ法においては、ターゲットに入射する高エネルギーイオンが、ターゲット表面で弾性的に反射する現象がある。反射される粒子は大半が原子状態であるが、高い運動エネルギーを有することから成膜の過程で膜中に混入することが知られている。このようなスパッタガスの膜中への混入は膜のミクロ的な構造変化をもたらし、上記のような、圧縮応力を発生させる要因となるものと考えられる。また、その成膜条件により膜中でのスパッタガス元素濃度は変化し、上記のような成膜条件では少なくなることが確認されている。

【0047】このような、電極膜中におけるスパッタガスの元素濃度は、スパッタガス成分元素の種類により異なるが、好ましくは0. 5at%以下、より好ましくは0. 1～0. 45at%、特に0. 2～0. 4at%程度が好ましい。このような元素の含有量は、2次イオン質量分析(SIMS)等で確認することができる。

【0048】電極成膜後に、前記保護膜および/またはAl等の金属材料、 SiO_2 等の無機材料、テフロン等の有機材料等を用いた他の保護層を形成すればよい。この保護膜は、透明でも不透明であってもよい。一般に、保護層の厚さは50～1200nm程度とする。保護層は、前記した反応性スパッタ法他に、一般的なスパッタ法、蒸着法等により成膜すればよい。

【0049】本発明により得られる有機EL素子は、前述のような反応性スパッタを利用して、保護膜として陰電極の構成材料の酸化物、窒化物あるいは炭化物の1種以上を設けてもよい。この場合、保護膜の原材料は、通常は陰電極材料と同一組成とするが、それと組成比の異なるものであっても、あるいはその材料成分中の1種以上を欠くものであっても良い。このように、陰電極と同一材料等を用いることにより、陰電極との連続成膜が可能となる。

【0050】このような酸化物のO量、窒化物のN量あるいは炭化物のC量は、この化学量論組成から偏倚していても良く、それらの組成の0. 5～2倍の範囲であればよい。

【0051】ターゲットとしては好ましくは陰電極と同一材料の焼結体を用い、反応性ガスとしては、酸化物を形成する場合、 O_2 、CO等が挙げられ、窒化物を形成する場合、 N_2 、 NH_3 、NO、 NO_2 、 N_2O 等が挙げられ、炭化物を形成する場合、 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、H等が挙げられる。これらの反応性ガスは単独で用いても、2種以上を混合して用いても良い。

【0052】保護膜の厚さは、水分や酸素あるいは有機

溶媒の進入を防止するため、一定以上の厚さとすればよく、好ましくは50nm以上、さらに100nm以上、特に100～1000nmの範囲が好ましい。

【0053】陰電極と保護膜とを併せた全体の厚さとしては、特に制限はないが、通常100～1000nm程度とすればよい。

【0054】このような保護膜を設けることにより、陰電極の酸化等がさらに防止され、有機EL素子を長期間安定に駆動することができる。

【0055】さらに、素子の有機層や電極の酸化を防ぐために素子上に封止層を形成することが好ましい。封止層は、湿気の侵入を防ぐために市販の低吸湿性の光硬化性接着剤、エポキシ系接着剤、シリコン系接着剤、架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体接着剤シート等の接着性樹脂層を用いて、ガラス板等の封止板を接着し密封する。ガラス板以外にも金属板、プラスチック板等を用いることもできる。

【0056】次に、本発明により得られる有機EL素子の有機物層について述べる。発光層は、正孔（ホール）および電子の注入機能、それらの輸送機能、正孔と電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。発光層には比較的電子的にニュートラルな化合物を用いることが好ましい。

【0057】電荷輸送層は、陽電極からの正孔の注入を容易にする機能、正孔を輸送する機能および電子を妨げる機能を有し、正孔注入輸送層とも称される。

【0058】このほか、必要に応じ、例えば発光層に用いる化合物の電子注入輸送機能がさほど高くないときなど、前述のように、発光層と陰電極との間に、陰電極からの電子の注入を容易にする機能、電子を輸送する機能および正孔を妨げる機能を有する電子注入輸送層を設けてもよい。

【0059】正孔注入輸送層および電子注入輸送層は、発光層へ注入される正孔や電子を増大・閉じ込めさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。

【0060】なお、正孔注入輸送層および電子注入輸送層は、それぞれにおいて、注入機能を持つ層と輸送機能を持つ層とに別個に設けてもよい。

【0061】発光層の厚さ、正孔注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは特に限定されず、形成方法によっても異なるが、通常、5～1000nm程度、特に10～200nmとすることが好ましい。

【0062】正孔注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度もしくは1/10～10倍程度とすればよい。電子もしくは正孔の、各々の注入層と輸送層を分ける場合は、注入層は1nm以上、輸送層は1nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で500nm程度、輸送層で500nm程度である。このような膜厚については注入輸送層を2

層設けるときも同じである。

【0063】また、組み合わせる発光層や電子注入輸送層や正孔注入輸送層のキャリア移動度やキャリア密度（イオン化ポテンシャル・電子親和力により決まる）を考慮しながら、膜厚をコントロールすることで、再結合領域・発光領域を自由に設計することが可能であり、発光色の設計や、両電極の干渉効果による発光輝度・発光スペクトルの制御や、発光の空間分布の制御を可能にできる。

【0064】本発明の有機EL素子の発光層には発光機能を有する化合物である蛍光性物質を含有させる。この蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報等に記載されているようなトリス（8-キノリノラト）アルミニウム〔Alq3〕等の金属錯体色素が挙げられる。その他、これに加え、あるいは単体で、キナクリドン、クマリン、ルブレン、スチリル系色素、その他テトラフェニルプタジェン、アントラセン、ペリレン、コロネン、12-フタロペリノン誘導体等を用いることもできる。発光層は電子注入輸送層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス（8-キノリノラト）アルミニウム等を使用することが好ましい。これらの蛍光性物質を蒸着すればよい。

【0065】また、必要に応じて設けられる電子注入輸送層には、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム等の有機金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノロン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。上述のように、電子注入輸送層は発光層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス（8-キノリノラト）アルミニウム等を使用することが好ましい。電子注入輸送層の形成も発光層と同様に蒸着等によればよい。

【0066】なお、電子注入輸送層を電子注入層と電子輸送層とに分けて設ける場合は、電子注入輸送層用の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、陰電極側から電子親和力の値の大きい化合物の層の順に積層することが好ましい。このような積層順については電子注入輸送層を2層以上設けるときも同様である。

【0067】また、正孔注入輸送層には、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172号公報、EP0650955A1等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリールベンジジン化合物（トリアリールジアミン：TPD）、芳香族三級ア

ミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は2種以上を併用してもよく、併用するときは別層にして積層したり、混合したりすればよい。

【0068】正孔注入輸送層を正孔注入層と正孔輸送層とに分けて設け層する場合、正孔注入輸送層用の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、陽電極（ITO等）側からイオン化ポテンシャルの小さい化合物の層の順に積層することが好ましい。また陽電極表面には薄膜性の良好な化合物を用いることが好ましい。このような積層順については、正孔注入輸送層を2層以上設けるときの同様である。このような積層順とすることによって、駆動電圧が低下し、電流リークの発生やダークスポットの発生・成長を防ぐことができる。また、素子化する場合、蒸着を用いているので1～10nm程度の薄い膜も、均一かつピンホールフリーとすることができるため、正孔注入層にイオン化ポテンシャルが小さく、可視部に吸収をもつような化合物を用いても、発光色の色調変化や再吸収による効率の低下を防ぐことができる。

【0069】正孔注入輸送層は、発光層等と同様に上記の化合物を蒸着すればよい。

【0070】色フィルター膜には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いれば良いが、有機ELの発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

【0071】また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。

【0072】また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしても良い。

【0073】蛍光変換フィルター膜は、EL発光の光を吸収し、蛍光変換膜中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の色変換を行うものであるが、組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

【0074】蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いれば良く、EL発光波長域に吸収が強いことが望ましい。実際には、レーザー色素などが適しており、ローダミン系化合物・ペリレン系化合物・シアニン系化合物・フタロシアニン系化合物（サブフタロ等も含む）ナフタロイミド系化合物・縮合環炭化水素系化合物・縮合複素環系化合物・スチリル系化合物・クマリン系化合物等を用いればよい。

【0075】バインダーは基本的に蛍光を消光しないような材料を選べば良く、フォトリソグラフィ・印刷等で微細なパターンニングが出来るようなものが好ましい。

また、ITOの成膜時にダメージを受けないような材料が好ましい。

【0076】光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要の無い場合は用いなくても良い。また、光吸収材料は、蛍光性材料の蛍光を消光しないような材料を選べば良い。

【0077】正孔注入輸送層、発光層および電子注入輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が0.1μm以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が0.1μmを超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、電荷の注入効率も著しく低下する。

【0078】真空蒸着の条件は特に限定されないが、10⁻⁴Pa以下の真空度とし、蒸着速度は0.01～1nm/sec程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの成長・発生を抑えたりすることができる。

【0079】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ボートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0080】また、有機層を真空蒸着する直前に、前述の逆スパッタ条件で1～2分程度電極膜表面を逆スパッタ処理すると、表面に付着した有機物、水分等の汚れを除去することができる。

【0081】本発明により得られる有機EL素子は、通常、直流駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動またはパルス駆動とすることもできる。印加電圧は、通常、2～20V程度とされる。

【0082】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を比較例とともに示し、本発明をさらに詳細に説明する。

＜実施例1＞縦50mm×横50mm×厚さ1.1mmのガラス基板（コーニング社製：7059）をRFスパッタ装置内にセットし、セルフバイアスで基板表面を5分間逆スパッタした。このときの条件として、RF電源に周波数13.56MHz、電力250Wを用い、スパッタガスにはArを用い、逆スパッタ時の圧力を1.0Paとした。

【0083】逆スパッタ処理された基板面の最大表面粗さR_{max}を10箇所測定したところ、表1のようになり、その平均値は8.99nmであった。

【0084】さらに、この上に陽電極として厚さ200nmのITOをスパッタ法にて形成した。このときの条件として、ターゲットにITO（Sn：10wt%）を用

い、スパッタガス圧 0.15 Pa、ターゲットと基板間距離 (Ts) 9.0 cm とした。投入電力は 1.2 W/cm²、成膜レートは 16.0 nm/min であった。

【0085】基板上に形成された陽電極の最大表面粗さを、10箇所測定したところ表1のようになり、その平均値は 9.80 nm であった。

【0086】その後パターニングし、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、次いで煮沸エタノール中から引き上げ乾燥した。この透明電極表面を UV/O₃ 洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーにて 10

固定して、槽内を 1×10⁻⁴ Pa 以下まで減圧した。
【0087】次いで減圧状態を保ったまま、N, N'-ジフェニル-m-トリル-4, 4'-ジアミン-1, 1'-ビフェニル (TPD) を蒸着速度 0.2 nm/sec で 55 nm の厚さに蒸着し、正孔注入輸送層とした。

【0088】さらに、減圧を保ったまま、Alq₃:トリス (8-キノリノラト) アルミニウムを蒸着速度 0.2 nm/sec で 50 nm の厚さに蒸着して、電子注入輸送・発光層とした。

【0089】次いで、真空蒸着装置からスパッタ装置に移し、DCスパッタ法にて Mg-Ag 合金 (Ag:5at%) をターゲットとして陰電極を 200 nm の厚さに成膜

した。このときのスパッタガスには Ar を用い、ガス圧 4.5 Pa、ターゲットと基板間距離 (Ts) 9.0 cm とし、投入電力は 1.2 W/cm² であった。

【0090】最後に SiO₂ を 200 nm の厚さにスパッタして保護層として、有機 EL 素子を得た。この有機 EL 素子は、それぞれ 2 本ずつの平行ストライプ状陰電極と、8 本の平行ストライプ状陽電極を互いに直交させ、2×2 mm 縦横の素子単体 (画素) を互いに 2 mm の間隔で配置し、8×2 の 16 画素の素子としたものである。

【0091】得られた有機 EL 素子について、160 画素 (10 素子分) の電極間の電流リーク個数について調べた。なお、電極間の抵抗値が 200 MΩ 以下のものをリークとした。その結果、リーク個数は 1/160 個であった。

【0092】この有機 EL 素子を乾燥アルゴン雰囲気中で直流電圧を印加し、10 mA/cm² の一定電流密度で 300 時間連続駆動させた。連続駆動後のダークスポットについて目視により評価した。その結果、160 画素中、直径 200 μm 以下のダークスポットが 5 個確認された。

【0093】

【表 1】

| 測定箇所 | 最大表面粗さ: R _{max} (nm) | | | | | |
|------|-------------------------------|------|-----------|------|------------|------|
| | 逆スパッタ無し | | 逆スパッタ 5 分 | | 逆スパッタ 10 分 | |
| | 基板 | ITO | 基板 | ITO | 基板 | ITO |
| 1 | 9.2 | 39.6 | 8.7 | 6.3 | 10.9 | 10.1 |
| 2 | 13.5 | 28.6 | 8.4 | 12.3 | 9.5 | 5.8 |
| 3 | 12.5 | 14.8 | 10.7 | 7.5 | 6.9 | 7.3 |
| 4 | 12.3 | 10.3 | 7.5 | 6.3 | 10.2 | 9.8 |
| 5 | 10.9 | 11.4 | 9.6 | 10.9 | 10.5 | 10.2 |
| 6 | 12.6 | 9.7 | 7.4 | 10.8 | 8.4 | 9.7 |
| 7 | 8.1 | 6.8 | 14.3 | 9.6 | 15.0 | 10.6 |
| 8 | 16.6 | 7.8 | 7.9 | 11.4 | 5.1 | 7.9 |
| 9 | 14.6 | 28.5 | 5.9 | 11.0 | 8.0 | 10.8 |
| 10 | 10.0 | 8.9 | 9.5 | 11.9 | 9.0 | 7.5 |
| 平均値 | 12.0 | 16.6 | 8.99 | 9.80 | 9.02 | 8.97 |

【0094】＜実施例 2＞実施例 1 において、基板面を逆スパッタする時間を 10 分とした他は実施例 1 と同様にして逆スパッタ処理を行った。逆スパッタ処理された基板面の最大表面粗さを 10 箇所測定したところ、表 1 のようになり、その平均値は 9.02 nm であった。

【0095】次いで、実施例 1 と同様にして ITO 透明電極を成膜した。基板上に形成された陽電極の最大表面粗さを 10 箇所測定したところ、表 1 のようになり、その平均値は 8.97 nm であった。

【0096】さらに実施例 1 と同様にして有機 EL 素子

を作製した。得られた有機EL素子について、160画素（10素子分）の電極間の電流リーク個数について調べた。その結果、リーク個数は0/160個であった。

【0097】この有機薄膜発光素子に実施例1と同様にして連続駆動させ、駆動後のダークスポットについて目視により評価した。その結果、160画素中、直径200 μ m以下のダークスポットが3個確認された。

【0098】＜比較例1＞実施例1において、基板面を逆スパッタ処理しない他は実施例1と同様にしてITO透明電極を成膜した。未処理の基板面の最大表面粗さを10箇所

10

で測定したところ、表1のようになり、その平均値は12.0nmであった。また、基板上に形成された陽電極の最大表面粗さを10箇所

で測定したところ、その平均値は16.6nmであった。逆スパッタ処理を行った基板上に成膜されたITO膜と比較すると、表面粗さの平均値にあまり違いは認められないが、未処理の基板

上の膜は、部分的に30nm程度の凹凸が存在していた。

【0099】さらに実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。得られた有機EL素子について、160画素（10素子分）の電極間の電流リーク個数について調べた。その結果、リーク個数は158/160個であった。

【0100】この有機薄膜発光素子に実施例1と同様にして連続駆動させ、駆動後のダークスポットについて目視により評価した。その結果、160画素中、直径200 μ m以下のダークスポットが135個確認された。

【0101】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、リーク電流やダークスポットの発生を抑制し、長寿命で高信頼性の有機EL素子の製造方法および有機EL素子を提供できる。